

# Синтез и фотофизические свойства 3-фенил(пиридил)-производных *транс*-2-арил(гетерил)винил-3*H*-хиназолин-4-онов

Трашахова Т.В.,\*<sup>а</sup> Носова Э.В.,<sup>а</sup> Валова М.С.,<sup>б</sup> Липунова Г.Н.,<sup>б</sup> Чарушин В.Н.<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира 19; E-mail: ten786@mail.ru

<sup>б</sup> Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН; 620219, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22, E-mail: charushin@ios.uran.ru

*транс*-2-Арил(гетерил)винил-3*H*-хиназолин-4-оны и их 6,7-дифторпроизводные были синтезированы конденсацией соответствующего 2-метилхиназолин-4-она с ароматическим (гетероциклическим) альдегидом в присутствии ZnCl<sub>2</sub> или CH<sub>3</sub>COONa. Изучены фотофизические свойства полученных соединений и влияние на них гетероциклического заместителя в положении 2 или 3.

## Введение

Гетероциклические аналоги стильбенов составляют структурную основу перспективного класса флуоресцентных материалов с выраженными фотофизическими и электрооптическими свойствами<sup>1-4</sup>. Замена фенильного кольца в стильбенах на гетероциклический азиновый (азиновый) остаток существенным образом влияет на фотофизические свойства гетероаналогов стильбена из-за вклада (ππ\*) состояния в электронные и оптические свойства этих органических молекул<sup>5</sup>. Наличие атома фтора в таких структурах может положительным образом сказаться на таких характеристиках, как термо- и фотоустойчивость, растворимость в органических растворителях, что важно при изготовлении люминесцентных пленок.

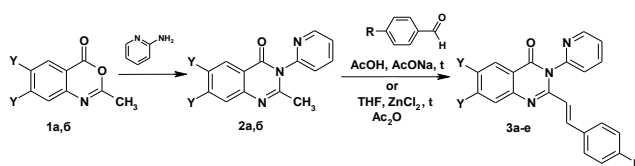
Для настраивания флуоресцентного поведения системы путем варьирования структуры стильбенов и их аналогов большое распространение получила замена СН-фрагментов ароматической системы на атом азота, указанный прием нашел применение в создании как новых оптических материалов, так и люминесцентных меток для исследования биомолекул<sup>6</sup>. В частности, при гормональной терапии рака груди применяются флуоресцентные индикаторы, позволяющие отслеживать распределение эстрогеновых рецепторов в опухолевых клетках<sup>7</sup>.

## Результаты и обсуждение

Ранее нами была исследована фотолюминесценция 3-фенил-3*H*-2-стирил-хиназолин-4-онов, проанализировано влияние атомов фтора в бензоидре хиназолина и эффект заместителя в *пара*-положении арильного фрагмента на фотофизические свойства<sup>8</sup>, наиболее интересные фотофизические свойства проявили *пара*-метокси- и *пара*-нитропроизводные.

Исходные 2-метил-3-пиридилхиназолин-4-оны **2a,b** были получены кипячением бензоксазинов

**1a,b** с 2-аминопиридином в пиридине. Конденсацией хиназолинонов **2a,b** с ароматическими альдегидами при нагревании в тетрагидрофуране в присутствии ZnCl<sub>2</sub> и уксусного ангидрида в течение 6 ч были синтезированы новые *транс*-2-[(арил)винил]-3*H*-3-пиридилхиназолин-4-оны **3a-e** (схема 1) с выходами от 35-65%. Проведение реакции в других условиях (кипячение в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия) позволило увеличить выходы продуктов **3**. Так, для хиназолинона **3b** выход при использовании ZnCl<sub>2</sub> составил 35%, а в случае AcOH/AcONa 55%.

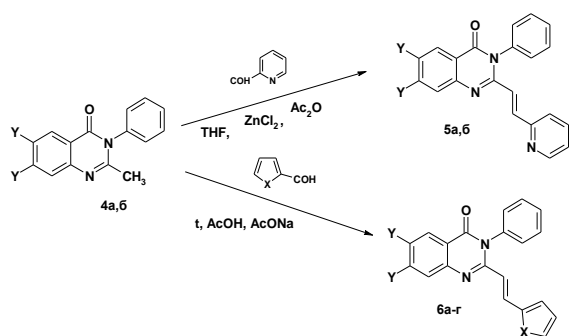


**1, 2:** Y = H (a), F (б); **3:** Y = H, R=H (a), OCH<sub>3</sub> (б), NO<sub>2</sub>(в); Y = F, R=H (г), OCH<sub>3</sub> (д), NO<sub>2</sub> (е).

**Схема 1.** Получение 3-пиридил-*транс*-2-арилвинил-3*H*-хиназолин-4-онов

В работе осуществлена модификация соединений **3** замещением арильного фрагмента на второй гетероцикл. Известно, что замещение арильного фрагмента на π-избыточный гетероцикл (например, тиофен) приводит к длинноволновому красному сдвигу в спектре поглощения. Тиофен обладает меньшей энергией резонанса по сравнению с Ar и лучшей копланарной конформацией к полиену. Были синтезированы хиназолиноны **5, 6**, содержащие пиридин-2-ильный, 2-тиенильный, 2-фурильный заместители и сопоставлены их фотофизические свойства.

3-Фенил-*транс*-2-[2-(пиридин-2-ил)винил]-3*H*-хиназолин-4-он **5a** и его фторсодержащий аналог **5b** были получены конденсацией 2-метилхиназолинонов **4a,b** с пиридин-2-карбоксальдегидом нагреванием в ТГФ в присутствии ZnCl<sub>2</sub> и уксусного ангидрида в течение 5 ч с выходом 61-64% (схема 2).



**4, 5:** Y = H (а), F (б). **6:** Y = H, X=S (а), (б),  
Y = F, X= S (в), О (г).

**Схема 2.** Получение 3-фенил-*транс*-2-(гетерил)винил-3*H*-хиназолин-4-онов **5, 6**.

Синтез 2-[(2-тиофен-2-ил)винил] хиназолинов **6a,в** и 2-[(2-фурил-2-ил)винил] производных **6б,г** был проведен кипячением **4a,б** с соответствующим альдегидом в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия в течение 12-36 ч с выходами 36-70%.

Структура полученных соединений подтверждена с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии, а также данных элементного анализа.

## Экспериментальная часть

Получены спектральные характеристики соединений **3, 5, 6** (таблица 1).

**Табл. 1.** Данные спектров поглощения и фотолюминесценции хиназолинонов **3, 5, 6**

№	$\lambda_{\text{max}}^{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{эмисс}}$ , нм
3а	334	369	414
3б	347	347	475
3в	339	372	530
3г	333	365	414
3д	347	393	518
3е	350	380	497
5а	336	362	445
5б	330	330	427
6а	350	320	379
6б	325	310	403
6в	351	351	500
6г	348	394	426

Соединения **3, 5, 6** характеризуются длинноволновым поглощением в спектре УФ (от 330 до 351 нм). При фотовозбуждении все соединения проявили синюю или зеленую фотолюминисценцию при комнатной температуре в растворе ацетонитрила.

Были сопоставлены фотофизические свойства соединений **3a-e** с 3-фенильными аналогами,

описанными в работе<sup>8</sup>. Так, замена фенильного остатка в положении 3 на пиридинильный приводит к красному (батохромному) сдвигу в эмиссионном спектре для соединений **3**. Варьируя заместители в *пара*-положении арильного фрагмента стирилхиназолинонов **3**, мы можем изменять положение максимума в спектре эмиссии. Наблюдается смещение в красную область спектра соответственно в ряду  $\text{H} < \text{OCH}_3 < \text{NO}_2$  от 414 до 530 нм для нефторированных хиназолинонов **3a-в**.

Наличие пиридинильного фрагмента в соединениях **5a,б** приводит к синему сдвигу в спектре эмиссии по сравнению с фенильными аналогами<sup>8</sup>.

Введение тиюфена как  $\pi$ -избыточного фрагмента в структуру стирилхиназолинов приводит к синему сдвигу в спектре эмиссии в случае нефторированного производного **6a** и к красному сдвигу для фторсодержащего производного **6в** (табл. 1 и данные работы<sup>8</sup>).

Определены относительные квантовые выходы в растворе ацетонитрила и ТГФ и показано, что при переходе от ацетонитрила к ТГФ в 10-15 раз.

Полученные фотофизические данные для соединений **3, 4, 6**, свидетельствуют, что они являются интересными объектами для более глубокого изучения их люминесцентных свойств.

Работа выполнена при поддержке Госконтракта ГК-02.740.11.0260 и гранта научных школ НШ-65261.2010.3, а также Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 11-03-00718).

## Библиографический список

- deSilva A.P., Gurarantane H.Q.N., Gunnlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E. // *Chemical Reviews*. **1997**, vol. 97, p. 1515.
- Yang J.S., Liao K.L., Wang C.M., Hwang C.Y. // *Journal of the American Chemical Society*. **2004**, p. 12325.
- Saito H., Mori T., Wada T., Inoue Y. // *Journal of the American Chemical Society*. **2004**, vol. 126, p. 1900.
- Yang J.S., Hwang C.Y., Hsieh C.C., Chiou S.Y. // *Journal of Organic Chemistry*. **2004**, vol. 69, p. 719.
- Bong P.H., Kim H.J., Chae K.H., Shim S.C., Nakashima N., Yoshihara K. // *Journal of the American Chemical Society*. **1986**, vol. 108, p. 1006.
- Haroutounian S.A., Katzenellenbogen J.A. // *Tetrahedron*. **1995**, vol. 51, p. 1585.
- Fevig T.L., Lioyd J.E., Zanolck J.A., Katzenellenbogen J.A. // *Journal of Medicinal Chemistry*. **1987**, p. 156.
- Трашакова Т.В., Носова Э.В., Валова М.С., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. // *Журнал органической химии*. **2011** (регистрационный номер 230/10).